Ueber

einige Derivate der Paraamidozimmtsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Gustav von Zwehl
aus München.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1884.

Ueber

einige Derivate der Paraamidozimmtsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Gustav von Zwehl
aus München.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1884.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Adolph Baeyer in München während des Wintersemesters 1882/83 und im Sommer 1883 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen bisherigen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0115

Unter den zahlreichen Abkömmlingen des Benzols, welche im Laufe der letzten Jahrzehnte in den Kreis der chemischen Forschung gezogen wurden, nimmt die Zimmtsäure einen hervorragenden Platz ein. In neuester Zeit namentlich waren es die Untersuchungen von Baeyer über die Synthese des Indigo, welche dieser Säure auch das Interesse weiterer Kreise zugewendet haben.

Baeyer zeigte bekanntlich, dass aus der Orthonitrophenylpropiolsäure durch reducirende Mittel dieser Farbstoff in technisch verwerthbarer Weise dargestellt werden kann, und löste damit ein Problem, welches den Farbchemikern seit langer Zeit als das höchste Ziel ihres Strebens vorgeschwebt hat. Aber auch die theoretische Chemie wurde durch diese Untersuchungen in erheblicher Weise gefördert, indem es sich herausstellte, dass die Indigobildung nur ein Fall einer höchst eigenthümlichen Klasse von Reaktionen ist, welche auf der Schliessung ringförmiger Atomgruppirungen beruht. Die Bedingungen, welche zur Herstellung solcher Verbindungen erfüllt werden müssen, bestehen in der Anwesenheit eines Stickstoffatoms und einer aus zwei oder drei Kohlenstoffatomen zusammengesetzten, in der Orthostellung

befindlichen Seitenkette. In dem ersteren Falle findet die Bildung von Indol, Indigo oder verwandten Substanzen statt, in dem zweiten Falle die des Chinolins und seiner Abkömmlinge.

Die Vorarbeiten, welche es Baeyer möglich machten, zu diesem Ziele zu gelangen, sind hauptsächlich von Erlenmeyer und Glaser in den Jahren 1863—1870 ausgeführt worden, welche sich wesentlich mit dem Studium der Veränderungen der kohlenstoffhaltigen Seitenkette beschäftigt haben. Erlenmeyer fand, dass die Zimmtsäure Brom und Wasserstoff addirt, wie die ungesättigten Säuren, und folgerte daraus, dass dieselbe eine phenylirte Acrylsäure ist, und zwar mit dem Phenyl in der β-Stellung. Glaser studirte das Bromid ausführlicher und lehrte verschiedene Derivate kennen, welche die Uebereinstimmung in dem Verhalten der Zimmtsäure mit der Acrylsäure ins hellste Licht stellten.

Zu gleicher Zeit zeigte es sich aber, dass durch den Eintritt der Phenylgruppe die Molekel der Acrylsäure weit beständiger und für die Untersuchung geeigneter wird. Andere Chemiker haben sich dieses Verhalten in den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie zu Nutze gemacht und daraus eine Methode gebildet, unbeständige Atomcomplexe durch geeignete Substitutionen der Phenylgruppe in beständigere zu verwandeln, welche heut zu Tage eines der werthvollsten Hülfsmittel für die wissenschaftliche Forschung geworden ist. Eine wesentliche Erweiterung und Verbesserung hat die Methode neuestens in der Einführung einer substituirten Phenylgruppe gefunden, welche sich noch mehr dazu eignet, labile Verbindungen in beständige zu verwandeln.

Auf diesem Wege gelang es Verbindungen herzustellen, deren Gewinnung bis jetzt auf die verschiedenste Weise vergeblich angestrebt worden war.

So entstanden denn im Laufe der letzten Jahre eine Reihe von Arbeiten, in welchen das Verhalten der Seitenkette von im Kern substituirten Zimmtsäuren in systematischer Weise untersucht wurde. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Baeyer unternahm ich es, durch das Studium einer im Kern bromirten Zimmtsäure, eine Lücke in den vorhandenen Untersuchungen auszufüllen, und hoffe darin einen kleinen Beitrag zur Kenntniss dieser Verhältnisse zu liefern. Bevor ich jedoch auf die erhaltenen Resultate näher eingehe, möge es gestattet sein, die auf dieses Thema bezüglichen Thatsachen in Kürze anzuführen.

Die Zimmtsäure selbst wurde zuerst von Erlenmeyer[1]) und Schmidt[2]) und später von Glaser näher studirt. Die zuerst genannten Forscher zeigten, dass diese Säure als ungesättigte Verbindung leicht zwei Atome Wasserstoff oder Brom addirt, und damit wohlcharakterisirte Säuren liefert.

Glaser[3]) untersuchte später das Bromadditionsprodukt auf sein Verhalten gegen Kali und fand, dass sich bei dieser Reaction zwei monosubstituirte Bromzimmtsäuren ergeben, die α- und β-Bromzimmtsäure, von denen die β-Säure sich unter gewissen Bedingungen in die α-Säure umwandeln lässt.

Letztere ist durch ihr in Wasser schwer lösliches Ammoniaksalz charakterisirt.

---

1) Zeitschrift der Chemie, 1863. 307.
2) Annalen der Chemie und Pharm., 127. 319.
3) Annalen der Chemie und Pharm., 154. 137.

Durch weiteres Behandeln der α-Säure mit Kali kann eine zweite Bromwasserstoff-Abspaltung bewirkt werden, indem dabei eine zweifach ungesättigte Säure entsteht, die Phenylpropiolsäure. Bei der β-Säure tritt nach Glaser die Br H-Abspaltung unter den gleichen Umständen nicht ein.

Später fand Barisch[1]), dass die Abspaltung bei der β-Säure nur sehr viel schwieriger eintritt, und dass bei genügend langer Dauer die Einwirkung des Kalis hier im selben Sinne verläuft.

Beim Erhitzen der Phenylpropiolsäure mit Wasser bildet sich unter Lostrennung der Carboxylgruppe das Phenylacetylen. Dieser Kohlenwasserstoff bildet, ähnlich dem Acetylen selbst, eine charakteristische Kupfer- und Silber-Verbindung.

Ganz analog verhält sich nach Jutz[2]) das Zimmtsäuredichlorid. Mit alkoholischem Kali konnte er daraus die zwei entsprechenden Monochlorsäuren erhalten, von denen jedoch die β-Säure eine bedeutend grössere Festigkeit zeigt. Weder durch 4-stündiges Erhitzen mit Wasser auf 150°, noch durch Aetherificiren mit Salzsäure in alkoholischer Lösung konnte Jutz eine ähnliche Umwandlung der β-Säure in die α-Säure bewirken, wie sie nach den Beobachtungen Glaser's bei der β-Bromsäure unter diesen Umständen leicht eintritt.

Zarniko[3]) erhielt bei seiner Untersuchung der Metanitrozimmtsäure in mancher Hinsicht ein etwas

---

1) Inaug. Diss. Breslau 1874.

2) Ueber Bildungs- und Zersetzungsweisen einiger Derivate der Zimmtsäure, München 1882 und Berl. Ber. XIV, 1867, XV, 788, 2159.

3) Inaug. Diss., München 1883.

abweichendes Resultat. Die Bildung des Dibromids erfolgt bei dieser Säure unter starker Wärmeentwicklung, ein Zeichen, dass die Vereinigung eine viel energischere ist. Mit Kali können daraus die beiden Metanitro-Monobromsäuren gewonnen werden.

Während nun die α-Säure einer weiteren Abspaltung von BrH unter Bildung der Metanitrophenylpropiolsäure leicht fähig ist, erweist sich die β-Säure von einer ganz wunderbaren Beständigkeit. Nicht einmal mit Zinn und Salzsäure gelingt es, das Brom daraus zu entfernen. Bei der Reduktion entsteht lediglich die Metaamido-β-Bromzimmtsäure. Dass bei einer solchen Beständigkeit auch der Versuch einer Umwandlung in die α-Säure nur negativen Erfolg haben kann, ist nicht anders vorauszusehen. Eine ähnliche Widerstandsfähigkeit kann auch bei der Metanitrophenylpropiolsäure constatirt werden. Es bedarf einer Erhitzung mit Wasser auf 140^0, um eine CO_2-Abspaltung zu bewirken, während diese Reaktion bei der gewöhnlichen Phenylpropiolsäure schon beim Kochen mit Wasser erfolgt.

Aus dem Gesagten kann abgenommen werden, dass das Verhalten der Metanitrozimmtsäure zwar im Allgemeinen noch sehr an die nicht substituirte Säure erinnert, dass aber die Bindung des Broms in der Nitrosöure eine wesentlich festere ist, was sich sowohl aus der grösseren Wärmeentwicklung bei der Bildung des Dibromids ergibt, als auch aus dem grösseren Widerstande, den das gebildete Produkt einer Lostrennung der addirten Elemente entgegensetzt.

Ortho- und Para-Nitrozimmtsäure unterscheiden sich dagegen von der vorigen Säure wesentlich durch ihre schwächere Additionsfähigkeit sowie durch das

Bestreben der gebildeten Produkte, wieder in ungesättigte Verbindungen überzugehen. Schon die geringe Wärmeentwicklung bei der Vereinigung dieser Säuren mit Brom, zeigt wie wenig bei beiden die Fähigkeit ausgeprägt ist, unter Lösung der doppelten Bindung eine Molekel Brom aufzunehmen. Die Orthosäure weist sogar die auffallende Erscheinung auf, dass direktes Sonnenlicht bei ihr die Aufnahme von Brom vollständig hindert.

Verdünnte wässrige Natronlauge vermag aus dem Ortho- sowohl als aus dem Para-Nitrozimmtsäure-Dibromid Bromwasserstoff abzuspalten, und zwar führt die Reaktion sogleich unter vollständiger Elimination des Brom zur entsprechenden nitrirten Phenylpropiolsäure; eine Monobromsäure kann aus keiner der beiden Säuren gewonnen werden. Bei der Parasäure findet die Einwirkung der Natronlauge zum Theil auch in der Weise statt, dass die beiden Brom als solche abgespalten werden, und die ursprüngliche Paranitrozimmtsäure regenerirt wird.

Die Darstellung der intermediären Ortho- und Para-Nitromonobromzimmt-Säuren, welche nach Obigem aus den Dibromiden nicht gelingt, kann nach Haussmann[1]) auf dem umgekehrten Wege bewerkstelligt werden. Dieselben bilden sich nemlich bei der Nitrirung der beiden Glaser'schen Monobromzimmtsäuren. Die entstehenden Nitroverbindungen gehören der Ortho- und Para-Reihe an, wie auch bei der Nitrirung der gewöhnlichen Zimmtsäure hauptsächlich diese beiden Verbindungen entstehen. Die erhaltenen 4 nitrirten Monobromsäuren gleichen noch

1) Inaug.-Diss., München 1882.

sehr den Glaser'schen, so hauptsächlich in der leichten Ueberführbarkeit der β-Säuren in die entsprechenden α-Säuren. Die beiden β-Säuren gehen mit Alkali ganz glatt in die Propiolsäuren über.

Es kann vielleicht auffallend erscheinen, dass gerade durch die Nitrogruppe in der Ortho- und Para-Stelle die Gewinnung der intermediären Monobromsäuren aus dem Dibromid mit Alkali verhindert wird, da neuere Untersuchungen gezeigt haben, dass diese Gruppe in der Regel die Beständigkeit erhöht.

So konnten Baeyer[1]) und Drewsen das Aldol-artige Zwischenprodukt der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd und Aceton darstellen. Den nemlichen Erfolg hatte Becker[2]) bei dem Paranitrobenzaldehyd, während die Reaktion zwischen gewöhnlichem Benzaldehyd und Aceton nach Claisen[3]) sogleich zur Condensation führt. Ebenso gelang es Einhorn[4]) aus der Orthonitrophenyl-β-brompropionsäure das Lakton der Orthonitro-β-Phenylmilchsäure zu bekommen. Bei gewöhnlicher β-Phenylbrompropionsäure liefert dieselbe Reaktion unter Kohlensäure und Wasser-Abspaltung das Styrol. Das Verhalten des Ortho- und Para-Nitrozimmtsäure-Dibromids gegen Alkali lässt sich indess erklären, wenn man erwägt, dass im Allgemeinen der Eintritt stark negativer Gruppen in die Molekel die Bindung eines Halogens sehr lockert und einer Einwirkung von Agentien sehr viel leichter zugänglich macht.

---

1) Berl. Ber. XV. 2858.
2) Berl. Ber. XVI. 1968.
3) Berl. Ber. XIV, 2470.
4) Berl. Ber. XVI. 2208.

So wird z. B. das Chlor des sehr indifferenten Chlormethyls durch den Eintritt der Carboxylgruppe einer Umsetzung leicht fähig, wie ja das Verhalten der Chloressigsäure beweist. Bei Benzolderivaten ist indess die Art und Weise, wie eine solche negative Gruppe auf ein in der Molekel vorhandenes Halogen einwirkt, noch wesentlich abhängig von der relativen Stellung beider zu einander.

Ortho- und Para-Verbindungen leisten der Einwirkung verschiedener Agentien stets einen geringeren Widerstand als Metaverbindungen; ja letztere sind in vielen Fällen weit beständiger als die einfach substituirten Körper. So ist z. B im Metanitrochlorbenzol das Chlor fester gebunden als im Chlorbenzol selbst, während sich die beiden isomeren Ortho- und Para-Nitrochlorbenzole durch die leichte Umsetzbarkeit des Chlor auszeichnen.

Das Verhalten der drei nitrirten Zimmtsäurebromide steht also mit den anderweitig gefundenen Thatsachen in vollstem Einklang. Die Metanitrosäure bindet das Brom sehr energisch; die Elimination desselben erfolgt dementsprechend auch nur unter dem Einflusse sehr energisch wirkender Mittel und bei längerer Dauer der Einwirkung. Die Ortho- und Para-Säure dagegen reagiren nur unter geringer Wärmeentwicklung; ihre Bromadditionsprodukte werden demgemäss schon von verdünnter wässriger Natronlauge zersetzt.

Einer Erscheinung, welche bei einigen Orthoderivaten der Zimmtsäure beobachtet wurde, sei jetzt noch Erwähnung gethan. Es ist diess die Fähigkeit der Seitenkette mit der orthosubstituirenden Gruppe in Reaktion zu treten.

In dieser Beziehung wurde die Orthoamido-, Orthonitro-, und Orthooxy-Zimmtsäure eingehender untersucht. In den entstehenden Verbindungen muss eine ringförmige Anordnung der Atome angenommen werden. Solche ringförmigen Verkettungen wurden aber bis jetzt vorzüglich zwischen 5- und 6-Atomen beobachtet. Erst in allerneuester Zeit wurden auch Ringe von 3 und 4 Atomen durch Perkin[1]) in den Tri- und Tetra-Methylenverbindungen und eine Verbindung mit einem 7-gliedrigen Ringe von Fischer[2]) und Kuzel im Aethylhydrocarbazostyril entdeckt.

Für eine solche Ringschliessung mit 5 oder 6 Gliedern findet sich in einer orthosubstituirten Zimmtsäure gerade die entsprechende Anzahl Atome vor; je nachdem die Gruppe in der Orthostellung mit dem letzten oder vorletzten Kohlenstoff der Seitenkette in Reaktion tritt, wird ein ringförmiges Gebilde von 5 oder 6 Gliedern entstehen.

Bei der Orthoamidozimmtsäure wird der Stickstoff der Seitenkette mit dem Kohlenstoff der Carboxylgruppe gebunden. Der entstehende Körper, das Carbostyril, besteht demnach aus einer Verknüpfung zweier Ringe, einmal des Benzolkerns und dann von 3 Kohlenstoff- und einem Stickstoff-Atom, welche letztere ihrerseits in den Benzolkern in der Orthostellung zu einander eingefügt sind. Genau dieselbe Verkettung von 9 Kohlenstoffen und 1 Stickstoff wurde für das Chinolin festgestellt; und in der That lieferte Baeyer den Nachweis, dass das Carbostyril als Derivat des Chinolins anzusprechen sei.

---

1) Berl. Ber. XVI. 1787, b., 2136, b.

2) Berl. Ber. XVI. 1449, a.

Ein Eingreifen des Stickstoffs in das vorletzte Kohlenstoffatom der Seitenkette hat Baeyer bei der Bildung des Indigo aus der Orthonitrophenylpropiolsäure nachgewiesen. Beim Cumarin endlich findet nach Perkin eine Anhydridbildung zwischen dem Phenolhydroxyl und der Carboxylgruppe statt.

Vorstehendes sind die wichtigsten Resultate, welche bei der Untersuchung substituirter Zimmtsäuren bis jetzt gewonnen wurden. Es schien nun nicht uninteressant, auch das Verhalten einer im Kern bromirten Zimmtsäure zu studiren, da bis jetzt über eine solche noch nichts bekannt ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Baeyer unternahm ich es, die Zimmtsäure im Kern zu bromiren, und dann ihr weiteres Verhalten zu untersuchen. Den meisten Erfolg schien ein Bromirungsversuch der Paraamidozimmtsäure zu versprechen, da man bei ihr nach Analogie der Paraamidobenzoësäure und des Paratoluidins den Eintritt zweier Atome Brom in den Kern erwarten durfte. Das Experiment bestätigte die Erwartung vollkommen.

Anfangs verfuhr ich in der Weise, dass ich in die wässrige Lösung des Chlorhydrats der Amidosäure in HCl gelöstes Brom zutropfen liess. Es entsteht augenblicklich eine Trübung und es scheidet sich ein weisser amorpher Körper aus.

Nach 24-stündigem Stehen hatten sich auf dem zu Boden gesunkenen amorphen Niederschlag farblose Nadelaggregate abgeschieden. Sie wurden durch Abschlemmen von dem amorphen Körper getrennt und ergaben bei der Analyse Zahlen, welche auf Amidozimmtsäure passten, in welcher drei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt sind. Der amorphe

Körper wurde nicht näher untersucht, da er nicht krystallinisch erhalten werden konnte und sich überhaupt durch eine grosse Zersetzlichkeit auszeichnete.

Durch Bromiren in concentrirter Salzsäure dagegen konnte ich die Bildung desselben vollständig ausschliessen und erhielt sogleich die reine gebromte Säure. Letztere lieferte mit Essigsäure-Anhydrid einen Körper, welcher der Analyse und seinem ganzen Verhalten nach als das Anhydrid der Säure aufgefasst werden musste. Durch Verseifen desselben mit kohlensaurem Natron resultirte eine andere isomere Säure von höherem Schmelzpunkt. Auch beim Aetherificiren der ursprünglichen Säure wurde der Aethylester der eben erwähnten zweiten Säure erhalten.

Diese leichte Ueberführbarkeit der einen Säure in die andere isomere mit höherem Schmelzpunkt liess vermuthen, dass in der ursprünglichen Verbindung eine in der Seitenkette substituirte Zimmtsäure vorliege, eine Annahme welche sich im Laufe der Untersuchung bestätigte. Die näheren Details derselben folgen im Nachstehenden.

Verseifung des Paranitrozimmtsäureaethylesters.

Als Ausgangsmaterial diente technisch dargestellter Paranitrozimmtsäureaethylester, für dessen Ueberlassung ich Herrn Professor Baeyer zu grösstem Danke verpflichtet bin. Der Ester wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Er war vollständig geruchlos geworden. Als Verseifungsgemisch wurde 1 Theil conc. H_2SO_4 und 2 Theile Essigsäure von 50% angewandt.

Der Ester wurde in Portionen von je 25g im Kolben mit dem Gemisch zu einen dicken Brei angerührt und auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn die Masse durch Abscheidung der gebildeten Säure fest zu werden anfing, wurde sie wieder unter kräftigem Schütteln verdünnt.

In 12—15 Stunden ist die Verseifung vollständig, so dass bei einem Lösungsversuch in kohlensaurem Natron kein Rückstand mehr bleibt.

Trotz der längeren Dauer ist diese Verseifungsart der bedeutend schnelleren durch conc. H_2SO_4 allein vorzuziehen, weil sie ein viel reineres Produkt liefert als jene. Die ganze Masse wird in viel Wasser gegossen, filtrirt, gut ausgewaschen und getrocknet. Die Säure stellt so ein völlig farbloses Pulver dar. Der Schmelzpunkt wurde bei 287° gefunden.

Reduktion der Paranitrozimmtsäure.

Die p-Amidozimmtsäure wurde bereits von Tiemann und Oppermann durch Reduktion der p-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Barythydrat dargestellt. Weit einfacher und schneller gelingt die Reduktion, wenn statt des Barythydrates Ammoniak angewandt wird. Man kann auf diese Weise mit sehr concentrirten Lösungen arbeiten. p-Nitrozimmtsäure wird in überschüssigem kaltem Ammoniak gelöst und eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol zugegeben, nach dem Verhältniss von 1 Mol. $C_9H_7O_4N$ auf 6 Mol. ($FeSO_4 + 7\,aq.$).

Man sorgt dass die Flüssigkeit immer stark ammoniakalisch bleibt. Auch ist es gut das Eisenvitriol in kleineren Portionen zuzufügen, und mit dem Zugeben einer neuen Portion stets zu warten, bis die anfangs schwarzbraune Farbe dem hellen Braun des Eisenoxyds Platz gemacht hat. Bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Eisenvitriol kann die Bildung von stets auftretender Azosäure auf ein Minimum beschränkt werden. Sobald die Operation beendet, lässt man absitzen, und filtrirt durch ein Faltenfilter.

Das etwas röthlich gelb gefärbte Filtrat wird mit HCl versetzt, bis der anfangs auftretende gelbe Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Nach kurzem Stehen scheiden sich braunrothe Flocken von Azosäure ab. Von diesen abfiltrirt, enthält die nunmehr hellgelbe Flüssigkeit nur das Chlorhydrat der Amidosäure.

Zur Abscheidung derselben wird das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Die Flüssigkeit

gesteht zu einem dicken gelben Brei von reiner Amidosäure. Es ist gut dieselbe gleich zu filtriren, da sie sich bald dunkler färbt.

Aus dem Filtrat kann, wenn dasselbe noch Chlorhydrat der Säure enthält, mit essigsaurem Natron noch eine kleine Portion gewonnen werden. Die Säure scheidet sich auf diese Weise in frei in der Flüssigkeit schwimmenden kugeligen fast farblosen Aggregaten ab. Aus heissem Wasser konnte die Säure in fast farblosen Blättchen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde entsprechend den Angaben Tiemans bei 176° (uncorr.) gefunden.

Das Chlorhydrat fällt auf Zusatz von conc. Salzsäure zur concentrirten salzsauren Lösung der Säure in feinen gelblichen Nadeln aus.

Einwirkung von Brom auf die p-Amidozimmtsäure.

Lässt man zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats in conc. HCl gelöstes Brom unter stetem Umrühren zutropfen, so entsteht augenblicklich eine weissliche Trübung und es scheidet sich eine rein weisse flockige Masse ab. Sobald das Br nicht mehr ganz absorbirt wird, gibt man etwas SO_2-Lösung zu, da überschüssiges Brom eine Verharzung des ausgeschiedenen Körpers bewirkt. Derselbe ist eine Säure; denn er löst sich in kohlensaurem Natron auf; die Lösung zersetzt sich aber sehr bald unter Abscheidung eines gelblich weissen Körpers. Auch concentrirte HCl löst den Körper in der Wärme. Es gelang nicht den Körper rein zu bekommen, da er

sich aus allen Lösungsmitteln als Harz wieder abschied.

Erwärmt man die Flüssigkeit mit dem frisch gebildeten Niederschlag auf etwa 40°, so ballt sich derselbe zusammen. Bei weiterem Erhitzen tritt unter lebhafter CO_2-Entwicklung Verharzung ein. Treibt man jetzt einen lebhaften Dampfstrom durch den Kolben, so geht ein in der Vorlage bald erstarrender Körper von schwach aromatischem Geruch über.

Dieser Körper lässt sich aus Alkohol in schönen farblosen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt wurde trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht scharf gefunden. Er schwankte zwischen 109—115°. Eine Brombestimmung ergab 68,2% Brom. Diese Procentzahl würde annähernd auf ein Tribromstyrol stimmen. Dieses verlangt 67,4% Br.

Ueber die Stellung der Bromatome konnte ein Oxydationsversuch Aufschluss geben. Da Permanganat und Chromsäure totale Verbrennung bewirkten, so wurde versucht die Amidogruppe durch Acetyliren zu schützen.

Zu diesem Zweck wurde der Körper mit Acetylchlorid erwärmt. Er löst sich darin und erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen farbloser Blättchen. Diese lösen sich sehr leicht in verdünntem Alkohol und können daraus in farblosen dicken Blättchen wieder erhalten werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 225° gefunden.

Diese Acetylverbindung nun konnt durch alkalische Permanganatlösung zur entsprechenden Benzoësäure oxydirt werden. Diese wird aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 235° (uncorr.) gefunden.

Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,1631 gr Substanz gaben 0,1542 gr CO_2 und 0,0278 gr H_2O. Daraus berechnet sich 25,8% C und 1,89% H.

Eine Tribrombenzoësäure verlangt

25,96% C und 1,4% H.

Es hatte sich also in der wässrigen Lösung eine im Kerne 3-fach gebromte Zimmtsäure gebildet, die dann beim Erwärmen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung in das Styrol überging

Gabriel[1]) und Herzberg bekamen bei der Einwirkung von Brom auf die eisessigsaure Lösung der Acetyl-p-amidozimmtsäure direkte unter CO_2 Abspaltung ein Monobromstyrol. Die Einwirkung von Brom auf die freie Amidozimmtsäure in Eisessig-Lösung scheint indess in etwas anderer Weise zu verlaufen. Sie führte zu einem Körper, dessen Analyse auf eine Dibromzimmtsäure stimmte.

In diesen drei Fällen hatte sich also trotz des angewandten Ueberschusses au Brom keine in der Seitenkette substituirte Verbindung gebildet. Dieser letztere Fall trat erst ein, als conc. H Cl als Lösungsmittel angewandt wurde.

Dibrom-p-amido-β-brom-zimmtsäure.

Diese Säure bildet sich, wenn Brom in concentrirter Salzsäure auf die Amidosäure einwirkt. Zu diesem Zwecke löst man das Chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und fügt dann das vier- bis fünffache

1) Berl. Ber. XVI. 2043.

Volumen conc. HCl zu. Der grösste Theil der Säure scheidet sich dann in äusserst feinen Krystallen als Chlorhydrat wieder aus. Fügt man jetzt eine Lösung von Br in conc. HCl zu, so wird dieses absorbirt, indem allmälig Alles in Lösung geht. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei etwas. Sobald sich das Ende der Reaktion durch die bleibende gelbe Farbe des überschüssigen Brom kundgibt, fügt man etwas schwefligsaures Natron zu, bis die Lösung wieder farblos geworden.

Nach sehr kurzer Zeit beginnt jetzt die Ausscheidung des Bromproduktes in äusserst feinen farblosen Krystallen. Man lässt etwa eine Stunde stehen, bis in einer herausgenommenen Probe der Lösung durch Zusatz von H_2O keine Fällung mehr hervorgerufen wird. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und der Niederschlag mit H_2O gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Derselbe Körper kann auch, wie oben erwähnt, in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung erhalten werden.

Hatte sich nemlich der amorphe, weisse Niederschlag abgesetzt, so begann nach etwa 24 Stunden eine Abscheidung farbloser concentrisch gruppirter Nadeln, theils auf dem Niederschlag, theils an den Wänden des Glases. Nach etwa 48 Stunden war die Ausscheidung vollendet.

Diese Nadeln konnten leicht durch Abschlämmen von dem schleimigen Niederschlag getrennt werden. Im Vacuum getrocknet, bildeten sie ein weisses, mit einem Stich ins Röthliche gehendes Pulver dar, das wie die Analysen zeigten, vollkommen rein war. Es zeigte sich identisch mit dem aus concentrirter HCl

gewonnenen Körper. Der Schmelzpunkt wurde bei 169° (uncorr.) gefunden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3272 gr Substanz lieferte 0,3213 gr CO_2
und 0,0589 gr H_2O,
daraus berechnet sich 26,78% C u. 2,00% H.

II. 0,2339 gr Substanz gaben 0,3267 gr Ag Br
entsprechend 59,43% Br.

III. 0,4428 gr Substanz lieferten 13,6 ccm feuchten Stickstoff von 12° t. bei einem Barometerstand von 713 mm (13,5° t) entsprechend 3,4% N.

Für eine Tribromamidozimmtsäure berechnet sich:

$C_9 H_6 O_2 Br_3 N$ = 27% C, 1,5% H, 60,0% Br, 3,5% N.
gefunden = 26,78% C, 2,0% H, 59,4% Br, 3,4% N.

Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin, Benzol, Chloroform. Aus den Lösungen schied sie sich immer wieder als rothes Harz ab. Erwärmt man die Säure mit Wasser, so verharzt sie unter geringer Zersetzung (Kohlensäureabspaltung). Zugleich tritt ein aromatischer Geruch auf, vielleicht von geringer Styrolbildung herrührend.

In kohlensauren Alkalien löst sie sich zwar auf; doch scheidet die Lösung bald einen anderen weissen Körper wieder ab. Mit Cyankali scheidet sie einen weissen, dick gelatinösen Körper aus, der sich nach einiger Zeit roth färbt und verharzt. Acetylchlorid blieb auch bei tagelangem Erwärmen am Wasserbad ohne Einwirkung.

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.

Die Säure mit dem 2—3fachen Gewichte Essigsäure-Anhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem essigsaurem Natron im Wasserbad erwärmt, löst sich bald auf. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein gelber Körper auszuscheiden, der grössere Theil aber bleibt in Lösung. Das überschüssige Anhydrid wird vorsichtig verjagt oder zersetzt, und der Körper aus Aceton oder Eisessig umkrystallisirt So gereinigt, bildet er feine gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt indess nicht scharf gefunden wurde, da sich dieselben bei 180—185° bräunen und bei 191° unter stürmischer Gasentwicklung zersetzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2246 gr Substanz gaben
0,2309 CO_2 und 0,0361 gr H_2O

II. 0,3946 gr Substanz gaben
0,3967 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O.

Daraus berechnet sich:

ad I. 28,0% C, 1,7% H
ad II. 27,4% C, 1,54% H

Diese Zahlen entsprechen dem Anhydride der ursprünglichen Säure, welches

27,6% C und 1,5% H erfordert.

Eine Monoacetylverbindung würde

29,8% C, 1,85% H erfordern.

Der Körper verhält sich in der Kälte indifferent gegen Säuren und Alkalien.

Dibrom-p-amido-α-bromzimmtsäure.

Erwärmt man obigen Körper mit kohlensaurem Natron, so löst sich derselbe unter ganz geringer Zersetzung auf. Verdünnte Säuren fällen jetzt einen weissen, krystallinischen Körper, der aus Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzpunkt bei 236° zeigte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3013 gr Substanz gaben

0,3022 gr CO_2 und 0,0472 gr H_2O

daraus berechnet sich

27,35% C und 1,74% H.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel $C_9H_6O_2Br_3N$; welche erfordert

27,0% C und 1,5% H,

entsprechend einer Tribromamidozimmtsäure

Diese Säure zeigt eine grosse Beständigkeit gegen Alkalien, indem erst bei längerem Kochen das Auftreten eines aromatischen Geruches geringe Zersetzung anzeigte.

Aus einer ziemlich concentrirten Lösung der Säure in kohlensaurem Natron, schieden sich beim Erkalten weisse Nadeln des Natronsalzes ab.

Noch schwerer löslich zeigte sich das Ammoniaksalz namentlich in ammoniakhaltigem Wasser. Eine in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten in ein dickes Netzwerk feiner farbloser Nadeln von atlasartigem Glanze.

Das Barytsalz fällt auf Zusatz von Chlorbarium zum Ammoniaksalz als weisses krystallinisches Pulver, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Das Silbersalz wird mit Silbernitrat als weisser käsiger Niederschlag ausgeschieden, der sich am Lichte bald schwärzt. Dasselbe ist in Ammoniak leicht löslich.

Aethylester der α-Säure.

Das trockene Silbersalz wird mit der berechneten Menge Jodaethyl im Rohre eingeschlossen und im Wasserbad erwärmt. Nach etwa 2 Stunden ist die Umsetzung eine vollständige. Warmer Alkohol löst dann aus dem Gemenge von Jodsilber und Ester den letzteren auf. Durch Wasser wird er als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. Aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt er in feinen concentrisch gruppirten Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden.

Diesem Körper identisch erwies sich der Ester, der beim Esterificiren der β-Säure erhalten wurde. Die β-Säure wurde in wenig Alkohol gelöst und unter Abkühlen trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nachdem die Lösung vollständig mit HCl gesättigt war, wurde sie kurze Zeit am Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte Alles zu einer weissen Masse. Diese wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen; die letzten Spuren HCl können mit ein paar Tropfen Sodalösung entfernt werden. Aus Alkohol krystallisirt er wie der vorige, zeigte den Schmelzpunkt bei 106—107°, und erwies sich auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen identisch. Eine aus Eisessig umkrystallisirte Probe gab bei der Analyse foldendes Resultat:

0,1206 gr Substanz gaben
0,1397 gr CO_2 und 0,0285 gr H_2O.

Daraus berechnet sich

30,59% C 2,6% H

Für $C_{11}H_{10}Br_2O_2N$ berechnet sich

30,84% C. 2,3% H

Die Beobachtung nun, dass die erste Säure beim Esterificiren mit HCl den Ester der zweiten liefert, dass die erste Säure mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der zweiten liefert, sowie endlich dass das Ammoniaksalz der zweiten Säure in Wasser schwer löslich ist, liess den Schluss gerechtfertigt erscheinen, die ursprüngliche Säure als eine β-Bromzimmtsäure anzusprechen, und dementsprechend der zweiten die Constitution einer α-Bromzimmtsäure beizulegen. Diese leichte Umwandlung der β-Säure in die α-Säure ist ganz analog den Beobachtungen Glaser's an der unsubstituirten Zimmtsäure, sowie Hausmann's an den Ortho- und Para-Nitro-β-Bromzimmtsäuren.

Ausser durch Esterificiren und Anhydridbildung kann die Umwandlung der β-Säure in die α-Säure auch durch Auflösen der ersteren in concentrirter Schwefelsäure, die mit ein sechstel ihres Volumens Wasser verdünnt ist, erfolgen. Die Lösung ist gelblich roth. Nach etwa $^1/_2$stündigem Erwärmen löst sich eine herausgenommene Probe ohne Zersetzung in kohlensaurem Natron. Nachdem die Flüssigkeit gut abgekühlt ist, giesst man in viel kaltes Wasser; die Säure scheidet sich dann in gelblichen bis grünlichen Massen aus, je nachdem die angewandte β-Säure mehr oder weniger rein war. Umkrystallisirt zeigt sie den Schmelzpunkt bei 236°.

p-Amido-Dibromphenyl-propiolsäure.

Wird die α-Säure in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einer concentrirten Lösung von alkoholischem Kali in etwas grösserer als der berechneten Menge versetzt, so erstarrt die ganze Masse zu einem dicken gelben Brei. Nach kurzem Erwärmen beginnt sich das Kalisalz der gebildeten Propiolsäure zum grössten Theile aufzulösen. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit verdünnten Säuren. Leicht löslich in Alkohol, kann dieselbe aus verdünntem Alkohol in feinen gelblichen Nadeln erhalten werden.

Der Schmelzpunkt wnrde zwischen 164 und 166° gefunden. Bei dieser Temperatur tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens schien die Substanz doch nicht den gewünschten Grad von Reinheit besessen zu haben, da die Analyse keine sehr gut stimmenden Zahlen gab:

0,1599 gr Substanz gaben

0,1937 gr CO_2 und 0,0301 gr H_2O

daraus berechnet sich

33,03% C und 2,09% H

für $C_6H_2(NH_2)Br_2 - C - C - COOH$ berechnet sich

33,85% C und 1,56% H.

Die Säure erleidet beim Kochen, mit Wasser, verdünnten Säuren, sowie Alkalien eine Zersetzung, indem sich unter CO_2 Abspaltung das entsprechende Acetylen bildet. Doch geht die Zersetzung sehr langsam vor sich, wahrscheinlich auch nicht bloss in

der angedeuteten Richtung, da sich stets in grösserer Menge Harz bildet.

Die Zersetzung der β-Säure mit alkoholischem Kali erfolgt in derselben Weise nur etwas langsamer; es bedarf etwa 4stündigen Erhitzens bei Anwendung von 2 gr, um die Reaktion zu vollenden. Die erhaltene Säure erwies sich identisch mit der aus der α-Säure gewonnenen.

p-Amido-Dibromphenylacetylen.

Diese Verbindung wurde erhalten durch längeres Kochen der α-Säure mit Barythydrat am Rückflusskühler Die Zersetzung geht sehr langsam vor sich. Erst nach $^1/_2$stündigem Kochen beginnen sich im Kühlrohr weisse Nadeln abzusetzen. Nach 36stündigem Kochen hatte sich eine dicke Lage dieses weissen Körpers abgesetzt. Durch Destilliren mit gespannten Wasserdämpfen können noch weitere Mengen gewonnen werden. Die Verbindung ist in heissem Wasser etwas löslich. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, kann sie leicht in glänzenden weissen Blättchen oder Nadeln erhalten werden. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt besitzt sie einen feinen aromatischen Geruch.

Der Schmelzpunkt liegt bei 132°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1879 gr gaben 0,2393 gr CO_2 und
0,0355 gr H_2O, daraus
berechnet sich 34,7% C und 1,98% H.

Für $C_6H_2Br_2(NH_2) - C \equiv CH$ berechnet sich
34,9% C und 1,8% H.

Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ent-

steht ein dicker grünlich gelber Niederschlag. Derselbe verpufft beim Erhitzen am Platinblech.

Die β-Säure verharzt bei gleicher Behandlungsweise.

Acetylverbindung der α-Säure.

Die Versuche, aus der α-Säure wieder das Anhydrid zu gewinnen, hatten negativen Erfolg. Die Säure bleibt bei stundenlangem Kochen mit Essigsäure-Anhydrid unverändert. Auch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° hatte keinen Erfolg. Erst wenn die Temperatur auf 165—170° steigt, tritt Reaktion ein, doch nicht in der gewünschten Weise. Hatte die Einwirkung 2—3 Stunden gedauert, so war der Röhreninhalt in eine braune Flüssigkeit verwandelt, der von langen Nadeln des essigsauren Natrons durchsetzt war. Nach vorsichtigem Verjagen oder Zersetzen des überschüssigen Anhydrids geht mit verdünnter Sodalösung eine Säure in Lösung, welche sich auf Zusatz von verdünnten Säuren als weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in derben treppenförmigen Krystallen, von schwach bräunlicher Farbe.

Die Analyse ergab, dass sich eine Monoacetylverbindung gebildet hatte.

0,1647 gr Substanz ergaben
0,1782 gr CO_2 und 0,0355 gr H_2O
entsprechend 29,5% C 2,2% H.

Für $C_{11}H_8O_3Br_3N$ berechnet sich:
29,8% C 1,8% H.

Der Schmelzpunkt wurde bei 261° gefunden.

Nitrirung der acetylirten α-Säure.

Da sich β-Säure ebenso wie α-Säure gegen Salpetersäure unbeständig erwiesen, indem bei —10° auf Zusatz der berechneten Menge Salpeter zu der in concentrirter Schwefelsäure gelösten Säure unter starker Rothfärbung starke Gasentwicklung eintrat, wurde die acetylirte Säure auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure geprüft.

Die reine Säure löst sich in conc. Schwefelsäure unter ganz schwacher Rothfärbung auf. Trägt man dann unter guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure ein, so tritt keine starke Farbenveränderung auf. Nach kurzem Stehen giesst man die Lösung in Eiswasser. Anfangs bleibt alles gelöst; bald beginnt aber eine Ausscheidung von farblosen Krystallen. Nach einer Stunde hat sich alles abgeschieden.

Aus Alkohol krystallisirt die Säure in farblosen Krystallaggregaten.

Die Analyse zeigte dass sich eine Nitroverbindung gebildet hatte.

0,2071 Substanz gaben
0,2160 CO_2 und 0,0376 H_2O.
entsprechend 28,4% C und 2,0% H.

Für $C_{11}H_7O_3N_2Br_3$ berechnet sich
28,9% C und 1,7% H.

Erwärmt man die Säure kurze Zeit mit alkoholischem Kali, so beginnt bald eine Abscheidung von BrK. Verdünnt man jetzt und stumpft das überschüssige Kali mit verdünnter Säure ab, so scheidet sich auf Zusatz von Traubenzucker und ein paar

Tropfen Natronlauge beim Erwärmen der entsprechende Indigo in blauen Flocken ab. Die Ausbeute ist auch bei vorheriger Abscheidung der Propiolsäure eine sehr schlechte.

Der Indigo ist löslich in Chloroform und Anilin.

Es wurde auch eine Probe gemacht, die Acetylgruppe in der Nitrosäure zu verseifen, und dann daraus Indigo darzustellen. Die Ausbeute war wiederum sehr gering.

H. Krüss und S. Oekonomides haben das optische Verhalten dieses p-Amido-Dibrom-Indigo untersucht und die Resultate in Zusammenhang mit den Untersuchungen des optischen Verhaltens mehrerer anderer substituirter Indigo im 13. Heft des XVI. Jahrgangs der Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft" veröffentlicht.

Diesen Untersuchungen gemäss „zeigt der Dibromamidoindigo ein Absorptionsspektrum, welches ausser den Eigenschaften des Spektrums des Amidoindigos in der Lage der Absorptionen auch jene des Dibromindigos besass, nemlich dass die Grenzen der Absorption sehr unscharf und deshalb schwer zu messen waren."

Es schien nicht uninteressant das Verhalten der beiden ursprünglichen (α- und β-)Säuren gegen salpetrige Säuren zu prüfen, um auf diese Weise zu einer im Kern 2fach bromirten Bromzimmtsäure zu gelangen.

Diazoverbindung der β-Säure.

Die reine krystallinische Säure wird mit etwas Wasser und Salpetersäure zu einem dicken Brei an-

gerieben und unter guter Kühlung salpetrige Säure eingeleitet. Die Säure löst sich anfangs auf, bald aber beginnt die Diazosäure sich abzuscheiden. Mit Aether-Alkohol vollständig ausgefällt, stellt die Verbindung einen fast rein weissen krystallinischen Körper dar. Beim Erhitzen tritt plötzliche Zersetzung ein.

Der Versuch daraus eine Oxysäure zu gewinnen hatte stets negativen Erfolg. Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren nur unter sehr geringer Gasentwicklung auf, beim Stehen schieden sich dann bloss geringe Mengen eines harzigen Körpers aus.

Der Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff beim Kochen mit absolutem Alkohol dagegen erfolgt ganz glatt.

Dibrom-β-Bromzimmtsäure.

Die Diazoverbindung löst sich beim Erwärmen in Alkohol unter stürmischer Gasentwicklung. Sobald diese aufgehört hat, erwärmt man bis zum Kochen, verjagt den gebildeten Aldehyd, verdünnt mit Wasser, bis sich eine leichte Trübung bildet und filtrirt von etwas ausgeschiedenen Oeltröpfchen ab. Nachdem man jetzt mit einigen Tropfen Sodalösung die Säure in das Natronsalz übergeführt hat, filtrirt man nochmals von etwas abgeschiedenem Oele ab und verdünnt noch mehr. Die Lösung besitzt jetzt eine gelbrothe Farbe. Mit verdünnter Säure versetzt, wird die Flüssigkeit milchig, erstarrt aber bald zu einem dicken Brei atlasglänzender, feiner, weisser Nadeln. Die trockene Säure mit kohlensaurem Natron in der Wärme gelöst, krystallisirt beim Erkalten das Natronsalz in feinen weissen Blättchen aus.

Diese Schwerlöslichkeit des Natronsalzes in Wasser kann mit Erfolg zur Reinigung der Säure benutzt werden. Das Ammoniaksalz zeigt eine ähnliche Schwerlöslichkeit.

Der Schmelzpunkt wurde bei 153—155° gefunden. Es beginnt jedoch schon bei 147° an den Rändern sich eine Bräunung und Zersetzung zu zeigen.

Die Lösungen der Säure in Alkalien haben stets eine röthliche Farbe. Diese Säure kann natürlich auch durch direktes Einleiten von salpetriger Säure in die erwärmte alkoholische Lösung der β-Säure gewonnen werden.

Dibrom-α-Bromzimmtsäure.

Die α-Säure wurde durch Einleiten von salpetriger Säure in die erwärmte alkoholische Lösung der ursprünglichen α-Säure dargestellt. Auch sie wird aus ihren Salzlösungen mit Säuren milchig gefällt, erstarrt aber zu einem Brei dicker gelber Flocken.

Das Natronsalz zeigt sich ziemlich löslich, wesshalb es nicht zu einer so bequemen Reinigungsmethode angewandt werden kann, als diess beim Natronsalz der vorigen der Fall war.

Die freie Säure stellt einen weissen stark glänzenden Körper dar.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 232° gefunden.

Ein sicherer Nachweis der Constitution der durch Bromiren erhaltenen Säure war von einem Oxydationsversuch zu erwarten. Man durfte hoffen, dabei

auf eine Benzoësäure von bekannter Constitution zu treffen.

Die Oxydation der ursprünglichen β- sowohl als α-Säure mit alkalischer Permanganatlösung führte zu totaler Verbrennung.

Ein Versuch mit synthetisch dargestellter p-Amido-s.-m.-Dibrom-Benzoësäure zeigte, dass diese Säure gegen Permanganat unbeständig ist. Es wurde daher der Versuch dahin abgeändert, dass die Säure angewandt wurde, welche aus der α-Säure durch Aethylnitrit entstanden war.

Es war dabei die Bildung der s.-Metadibrombenzoësäure zu erwarten, welche, wie ein Versuch mit synthetisch dargestellter Säure bewies, vollkommen beständig gegen Permanganat ist.

Die erhaltene Säure zeigte in der That den Schmelzpunkt 209° und namentlich auch die ganz charakteristische Art des Sublimirens, wie beides von Nevile[1]) und Winther beschrieben wurde.

Damit dürfte die Annahme, dass die beiden Bromatome im Kerne die Metastellung einnehmen, als bewiesen betrachtet werden.

---

1) Berl. Ber. XIII. 967.